

(11) Publication number:

04193522 A

Generated Document.

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 02322605

(51) Intl. Cl.: B29C 49/06

(22) Application date: 28.11.90

(30) Priority:

(43) Date of application

publication:

13.07.92

(84) Designated

contracting states:

(71) Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD

(72) Inventor: NAGASAKI KOSUKE

HATA TADASHIGE MATSUZAKI KAZUHIKO

.....

(74) Representative:

# (54) POLYACETAL RESIN HOLLOW MOLDED BODY

(57) Abstract:

PURPOSE: To make the degree of unevenness of wall thickness smaller to a substantial extent and increase strength to impact by molding polyacetal resin with specified melt index by the injection blow molding method at the specified resin temperature.

CONSTITUTION: Polyacetal resin with 0.05-10 melt index and with straight chain or branch or crosslinking molecular structure is molded by the blow molding method at the temperature of 180-240° C. Also from the viewpoint of upgrading the practical performance of a hollow molded body thus manufactured, it is preferable to blend or react a polymer composed of a vinyl polymer and an elastomer as main components for the purpose of improving resistance to impact with polyacetal. It is a composition of 0.5-50 pts. of a polymer composed of a vinyl polymer or an elastomer having -125° C-80° C glass transition temperature blended or reacted with 100 pts. of polyacetal.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

# 9日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

#### 平4-193522 ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

®Int. Cl. ⁵

識別配号

庁内整理番号

**@**公開 平成 4 年(1992) 7 月13日

B 29 C 49/06 59/00 C 08 L K B 29 B 29 59:00 22:00

LML

2126-4F 8215-4 J

4F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

◎発明の名称

ポリアセタール樹脂製中空成形体

頭 平2-322605 创特

平 2 (1990)11月28日 ②出 頤

@発 明 者 長 浩 介

@発 明 者 畑 忠 重

崎

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1

旭化成工業株式会社内 旭化成工業株式会社内

彦 者 個発 明 包出

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1

旭化成工業株式会社内

夏 旭化成工業株式会社 人

理 個代 人 弁理士 渡辺

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明

### 1. 発明の名称

ポリアセタール樹脂製中空成形体

### 2. 特許請求の範囲

1 0.05~10のメルトインデックスを有し、 かつ、直鎖又は分岐又は架橋の分子構造を有する ポリアセタール樹脂を、180~240℃の樹脂 温度で射出プロー成形法によって成形した、ポリ アセタール樹脂製中空体。

2 ポリアセタール樹脂が、ポリアセタール 100部に対して、-125℃~80℃のガラス 転移温度を有するピニル重合体又はエラストマー を主成分とする耐衝撃性改良のための重合体 0.5 ~50部を配合又は反応してなる組成物である請 求項1記載の中空成形体。

# 3. 発明の詳細な説明

### 〔産業上の利用分野〕

本発明はポリアセタール樹脂製中空成形体に関 するものである。更に詳しくは射出プロー成形法 により成形された、優れた衝撃強度を有するポリ

アセタール樹脂製中空成形体に関するものである。 〔従来の技術〕

ポリアセタール樹脂はバランスのとれた機械物 性を有するエンジニアリングプラスチックとして、 電気・電子部品、自動車部品等に幅広く用いられ ている。

しかしその多くは射出成形法によって成形され たいわゆる型物であり、プロー成形法によって成 形された中空成形体はほとんどない。これはポリ アセタール樹脂の溶融流動特性がニュートン流動 に近く、成形時のパリソンがドローダウンし易い 事、及びドーダウンに起因して成形体に偏肉が生 じ、その薄肉部の衝撃強度が著しく弱く、液体を 入れる容器として要求される強度が不充分である という欠点を有するためである。

中空成形体としての衝撃強度を上げる方法とし て、ポリアセタール樹脂にポリウレタン等のエラ ストマーを配合した組成物を原料として中空成形 体を製造する方法が公知となっているが、上記従 来技術で製造されたポリアセタール樹脂粗成物を



原料として製造した中空成形体は、衝撃強度の向上は見られるものの中空成形体の偏肉は完全には改良されないために衝撃強度は不充分であり、更なる改良が望まれている。

[発明が解決しようとする課題]

本発明の目的は、上記従来技術の問題点を克服し、液体等を入れる容器として充分な衝撃強度を有するポリアセタール樹脂製中空成形体を提供することにある。

### (課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記の課題を解決すべく、検討を進めた結果、特定のメルトインデックスを有するポリアセタール樹脂を、特定の樹脂温度で、射出プロー成形法によって成形した中空成形体が、その個肉の度合が極めて小さく、極めて優れた衝撃性能を有するポリアセタール樹脂製中空成形体を取得できる事を見い出し、本発明に到った。

すなわち本発明は、0.05~10のメルトインデックスを有し、かつ、直鎖又は分岐又は架橋の分子構造を有するポリアセタール樹脂を、180

には、樹脂の溶融強度が小さく、ドローダウンを 引き起こしてしまい、成形体に傷肉が生じて所望 の衝撃強度を有する成形体を得ることができない。

本発明の中空成形体の原料として用いられるポリアセタール樹脂は、MIが0.05~10の範囲のポリアセタールであれば、直鎖、分岐、架橋のいづれの分子構造のものも使用できる。これらの分子構造の中でも、成形体の外観の観点、すなわち成形体の表面仕上りの観点とドローダウン防止の観点から、分岐もしくは架橋の分子構造がより好ましい。

ここで直鎖の分子構造を有するポリアセタール 樹脂は、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサン を単独重合するか、ホルムアルデヒドもしくはト リオキサンと環状エーテルとを共重合する事によ って得られる。

また分岐の分子構造を有するポリアセタール樹脂は、水酸基、アミノ基、カルボキシル基等の官能基を1分子中に3個以上含有する多官能性化合物の存在下で、ホルムアルデヒドもしくはトリオ

~240℃の樹脂温度で、射出ブロー成形法によって成形した、ポリアセタール樹脂製中空成形体である。

本発明ではメルトインデックス(以降M 1 と略記)が、 0. 0 5 ~ 1 0 、好ましくは 0. 5 ~ 3 の範囲にあるポリアセタール樹脂を原料として用いる。

ここで本発明のMIはASTM D-1238 で測定した値を言う。(単位g/10分)

M I が 0. 0 5 未満の場合には、溶融粘度が高いために、パリソンを射出成形で形成することが著しく困難となる。一方、M I が 1 0 を超える場合には、溶融強度が小さくなり、パリソンをブローアップする過程でドローダウンを引き起こしてしまい、良好な衝撃強度を有する成形体を得る事が出きない。

また、本発明では押出温度が 1 8 0 ~ 2 4 0 ℃ の 範囲にあることが必要である。 好ましくは 185 ~ 2 2 0 ℃である。 押出温度が 1 8 0 ℃未満の場合には、良好な形状を有する成形体を得ることができない。 一方、押出温度が 2 4 0 ℃を超える場合

キサンを単独重合するか、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合する 事によって得られる。

また架橋の分子構造を有するポリアセタール樹脂は、エポキシ甚を1分子中に2個以上含有する 多官能性グリシジルエーテルの存在下にて、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを単独重合するか、ホルムアルテヒドもしくはトリオキサンと 環状エーテルとを共強合する事によって得られる。

また本発明では、耐衝撃性改良のための重合体を、直鎖、分岐、架橋のポリアセタールに配合もしくは反応してなる組成物を原料として使用しても良いし、或いはこれらの重合体を配合もしくは反応せずに、ポリアセタール単体を原料として使用しても良い。

しかしながら得られる中空成形体の実用性能を向上させる観点から、ビニル重合体、エラストマーを主成分とする耐衝撃性改良のための重合体をポリアセタールに配合もしくは反応させて用いる方が好ましい。

ここで耐衝撃性改良のための重合体とは、- 125 ~ 8 0 ℃のガラス転移温度を有するビニル重合体 もしくは/及びエラストマーである。

ここでピニル重合体を具体的に説明する。

ビニル重合体の第1のグループは、低密度ポリエチレン(LD)、高密度ポリエチレン(HD)、直鎖低密度ポリエチレン(LL)、低密度ポリエチレン・スチレングラフト共重合体、低密度ポリエチレン・アクリロニトリルスチレングラフト共重合体、変性低密度ポリエチレン(水酸基変性)等のポリエチレン系重合体である。

ビニル重合体の第2のグループは、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、変性エチレン・プロピレン・ジエン共賃合体(水酸基変性)、エチレン・アクリル酸・2ーヒドロキシルエチルメタアクリル酸共重合体、変性エチレン・酢酸ビニル共重合体(水酸基変性)等のエチレン系質合体である。

ビニル重合体の第3のグループは、ポリブタジ

加ポリプタジエン、水素添加ポリイソプレン等の水素添加ジエン系がある。これらのポリスチレン系エラストマーの中でも特にポリスチレンーポリプタジエンブロック共重合体が好ましい。

エラストマーの第2のグループは、ポリエステル系エラストマーであり、ポリエチレンテレフタレート、変性・ポリエチレンテレフタレート、変性・プチレンテレフタレート等のポリエステルをハードセグメントとするものである。ポリエステルと組み合わされるべきソフトセグメントには、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールのポリエーテルがある。

これらのポリエステル系エラストマーの中でも 特にポリブチレンテレフタレートーポリテトラメ チレングリコールブロック共重合体、ポリエチレ ン・プチレンテレフタレートーポリテトラメチレ ングリコールブロック共重合体が好ましい。 エン、変性水添ポリプタジエン (水酸基変性)、イソプレン・ブタジエン共重合体等のブタジエン 系重合体である。

これらのビニル重合体の他に、ガラス転移温度 が-125~80℃の間にあるビニル重合体を用いる事も可能である。

次にエラストマーを具体的に説明する。

本発明で言うエラストマーとは、熱可塑性の重合体であり、無定形でありガラス転移温度の低いセグメント(ソフトセグメント)と熱可逆的な架橋・結合構造をつくるガラス転移温度の高いセグメント(ハードセグメント)の共重合体である。

本発明では、ソフトセグメント及びハードセグ メントのガラス転移温度が、-125~80℃の 間にあるエラストマーを用いる事が可能である。

エラストマーの第1のグループは、ポリスチレン系エラストマーであり、ポリスチレンをハード セグメントとするものである。ポリスチレンと組 み合わされるべきソフトセグメントには、ポリプ タジエン、ポリイソプレン等のジエン系、水素派

エラストマー部分の第3のグループは、ポリアミド系エラストマーであり、ナイロン6、ナイロン6、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12等のポリアミドをハードセグメントとするのである。ポリアミドを担み合わされるペコトセグメントには、ポリプロールングリコート等のポリエステルがある。これらのポリアミド系エラストマーの中でも特にナイロン6ーポリテトラメチレングリコールブロック共重合体が好ましい。

エラストマーの第 4 のグループは、ポリウレタンエラストマーであり、ウレタンをハードセグメントとするものである。

ここでウレタンは、4.4 ′ ージフェニルメタン ジイソシアネート、4.4 ′ ージシクロヘキシルメ タンジイソシアネート等のジイソシアネートとエ チレングリコール、テトラメチレングリコール等 のグリコールとを反応させる事によって得られる。 ウレタンと組み合わされるべきソフトセグメン トにはポリエチレンアジペート、ポリブチレンア ジペート等のポリエステルジオール、ポリプロピ レングリコール、ポリテトラメチレングリコール 等のポリエーテルジオールがある。

これらのポリウレタン系エラストマーの中でも 特に4.4 ′ ージフエニルメタンジイソシアネート、 テトラメチレングリコール及びポリテトラメチレ ングリコールより合成されたポリウレタンが好ま しい。

これらのエラストマーの他に、ガラス転移温度 が-125~80℃の間にあるエラストマーを用いる事も可能である。

ビニル重合体、エラストマーは、直鎖、分岐、 架橋のポリアセタールと配合されるか、ジイソシ アネート等の結合剤を媒介としてポリアセタール と反応して用いられる。

ビニル遺合体、エラストマーを主成分とする耐 衝撃性改良のための重合体の配合もしくは反応量 は、ポリアセタール100部に対して、0.5~50部の範囲にある事が好ましい。重合体の配合、反応量が0.5部未満の場合には、射出プロー成形法によって得られた中空成形体の耐衝撃性が不充分となる場合がある。一方、重合体の配合、反応量が50部を超える場合には、中空成形体の耐溶剤性が不充分となり、容器として実用上問題となる場合がある

本発明の中空成形体の原料として用いられるポリアセタール樹脂には、熱安定剤、酸化防止剤、 光安定剤、滑剤、難燃剤、結晶核剤、着色剤等の 公知の安定剤、添加剤を配合しても差し支えない。

本発明の中空成形体は公知の射出プロー成形機によって成形されるが、通常ポリオレフィン、ポリスチレン等の成形体を製造する際に用いられる一般的な射出プロー成形機によって製造されることが好ましい。

#### (実施例)

以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。なお、実施例中の用語の意味する所は下記の

とおりてある。

M I : 190℃、2.16kg標準荷重下での

溶融指数 (ASTM D-1238

E条件に準じて測定)

酸化防止剤:2.2 -メチレンビス(4-メチルー

6-t-ブチルフェノール)

熱安定剤 :ナイロン3

また、得られた中空成形体の諸物性は、以下に示した方法に準じて測定した。

肉厚及び偏肉度合:円筒状の容器を下吹き込み 法でプロー成形し、その側面部の肉厚を市販のマイクロメーターで測定した。底面面より高さ10 mm の側面部の肉厚T」(mm 容器全体の高さの ちょうど半分に相当する高さの側面部の肉厚T。 (mm)について測定を実施し、その比(1、/1。) を求めた。本測定法で求めたT」/T』の値が1 に近いほど好ましく、さらに好ましくはT」/T』の値が0.9以上1.1以下の範囲にある中空成形体 が、液体等を入れる容器として好適に用いられる。

耐衝撃性能:得られた中空成形体中に、中空成

形体の内容積の80%の体積に相当する純水を入れ、栓をして密封した後、地上1mの高さからコンクリート地面上に落下させて成形体の破壊状態を測定した。成形体の栓以外の部分に割れ、傷等が生じ、中に封入した水が少しでも外部に漏れたものは不可と判定し、成形体1000個当りの、不可と判定された個数を衝撃強度指数として、耐衝撃性能を測定した。

本測定法で測定した衝撃強度指数が10(個/ 1000個)以下、好ましくは5(個/1000 個)以下の中空成形体が、液体等を入れる容器と して好適に用いられる。

実施例!

ポリアセタール樹脂(分岐)の製法

無水のホルムアルデヒドを、分岐剤としてグリセリン、重合触媒としてテトラブチルアンモニウムアセテートを含むシクロヘキサン中に吹き込み、50℃にて重合を行なった。重合体を||過によっ



てシクロヘキサンより分離後、無水酢酸を用いて 重合体の末端を安定化せしめた。

安定化された重合体 1 0 0 部に対して、ポリウレタンエラストマー、(4.4 ′ージフエニルメタンジイソシアネート、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールより合成、ガラス転移温度 - 4 8 ℃及び 1 5 ℃) 1 2 部、酸化防止剤 0.5 部、熱安定剤 0.3 部を配合し、6 5 mm φ 二 軸押出機で溶融混合せしめペレットとした。このペレットの M 1 は 0.1 3 であった。

### 中空成形体の製法及び中空成形体の物性

上記ペレットを用いて、東芝機械製「B150型改造射出プロー成形機にて、210℃の樹脂温度で、直径50mφ、高さ100m内容積200 Mの円筒状の容器を下吹き込み法で成形した。 成形性は良好であり、得られた成形体は光沢のある優れた表面性を有していた。また、この中空成形体の内厚はT」=1.01 mm、T」=1.03 mmであ

は22であった。

中空成形体の製法及び中空成形体の物性

上記のペレットを用いて、実施例1と同じ成形機にて、190℃の樹脂温度で、直径40㎜φ、高さ50㎜、内容積60㎡の円筒状の容器を下吹込法で成形した。この中空成形体は以下の物性を有していた。

肉厚 : T₁=0.99 mm、T₂=1.00 mm

偏肉度合(T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub>): 0.99

街擊強度指数 : 1 (個/1000個)

以上の如く、この中空成形体は優れた衝撃特性 を有していた。

実施例3

ポリアセタール樹脂の製法

トリオキサン、1.3 - ジオキソランに、重合触 媒としてトリフロロメタンスルホン酸を加え、二 軸ニーダー中で90℃で重合せしめた。この重合 り、偏肉度合T 、/T : は 0.98であり、偏肉度合は極めて小さいものであった。更にこの中空成形体の衝撃強度指数は 2(個/ 1000個)であり、良好な耐衝撃性能を有していた。

実施例2

ポリアセタール樹脂(架橋)の製法

トリオキサン、エチレンオキシドに架橋前アルル 1.4 ープタンジオールジグリシジルエーテル 重合触媒として三弗化ホウ素 5 ℃で重量加 た。重合体にトリエチルアミン及び水を加いた。 重合体にトリエチルアミン及び水を加いた。 では神田機中で安定化せしめた。次系フラを加 を一(テレフタル酸、ポリエステルソフス をつって、ポリエステルリンステル でマー(テレフタル酸、ガラスル でマールをは、ガラスル でで、カールをは、ガラスを でで、カールを でで、カールを でで、カールを でで、カールを でで、カールを でで、カールを でで、カールを でで、カールを にしずるとした。 でのペレットとした。 このペレットとした。

体にトリプチルアミン、水を加え、65mgの二軸 押出機中で安定化せしめた。次いでこの重合体 100部に対して、酸化防止剤0.3部、熱安定剤 0.25部を配合し、65mgの二軸押出機で溶融混合せしめペレットとした。このペレットのMIは 4.2であった。

中空成形体の製法及び中空成形体の物性

上記のペレットを用いて、実施例1と同じ成形機にて、205℃の樹脂温度で、直径50mm 々、高さ50mm、内容積100mmの円筒状の容器を下吹込法で成形した。この中空成形体は以下の物性を有しており、耐衝撃性に優れていた。

偏肉度合(T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub>) : 0.94

新擊強度指数 : 5 (個/1000個)

比較例1(押出プロー成形法の例)

押出プロー成形法による中空成形体の製法及び



実施例1で用いたポリアセタール樹脂を、50 mm が単軸押出機付ブロー成形機にて、押出樹脂温度210℃で、直径50 mm が、高さ100 mm、内容積200 mlの円筒状の容器を下吹き込みからではパリソンがドロータのからである。成形時にはパリソンがドロー空成形は11 mlのであった。東に1.07 mmであり合の質はTrには0.63 であり、その度であった。東にこの中空成形体の衝撃器度指数は174(個/1000個)であり、とまりな衝撃強度を有していなかった。比較例2(樹脂温度の例)

実施例1で用いたポリアセタール樹脂を、実施例1と同じ成形機にて、178℃の樹脂温度で射出プロー成形することを試みたが、得られた成形体の形状は不完全で、良好な成形体を得ることができなかった。

また樹脂温度を243℃まで上げて成形を試みた。得られた成形体は以下の物性を有しており、

を試みたが、樹脂の流動性が悪くパリソンを射出 成形することができなかった。

実施例4~10、比较例4~7

第1表に示す直鎖、分岐、架橋の構造を有するポリアセタール、第1表に示す耐衝撃性改良のための重合体、酸化防止剤及び熱安定剤より、第1 表に示す樹脂温度で、実施例1と同じ成形機にて 実施例1と同一の中空成形体の成形を行った。成 形性はいづれの実施例においても良好であった。

また、各実施例のポリアセタール樹脂製中空成形体の、肉厚、偏肉度合、衝撃特性指数を第1表に併わせて示したが、これらの実施例においてはいずれも良好であり、優れた衝撃特性を有していた。

一方、比較例においては、いずれも得られた成 形体の偏肉度合が大きく、衝撃特性は不充分であ った。

(以下余白)

偏肉の度合が大きく、良好な耐衝撃性を有していなかった。

肉厚 : T₁ = 0.62 pm . T₂ = 1.10 pm

偏肉度合(T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub>): 0.56

衡擊特性指数 : 2 5 6 (個/1000個)

比較例3 (MIの例)

無水のホルムアルデヒドを重合して、M1が 10.8の直鎖の構造を有するポリアセタールを合 成した。このポリアセタールに酸化防止剤、熱安 定剤を加えてポリアセタール樹脂とした。このポ リアセタール樹脂を用いて、実施例1と同じ成形 機にて射出プロー成形を試みたが、パリソンのド ローダウンが激しく、プロー成形は不可能であっ た。

一方、無水のホルムアルデヒドと分岐剤として グリセリンとより、MIが0.03の分岐の構造を 有するポリアセタールを合成した。このポリアセ タールに酸化防止剤、熱安定剤を加えたポリアセ タール樹脂とした。このポリアセタール樹脂を用 いて、実施例1と同じ成形機にて射出プロー成形

### 第 1 表

No.	ポリアセタール粗脂				中空成形 中空 成 形 体 の 物 性 体の成形				
	\$1729-B	耐衝撃性改良のための重合体	が 転移温度 (℃) 配合又は 反応量(部)	мі	付加温度 (で)	肉 月 T,i	T:	四内度合 Ti/Ti	新擎強度指数 (個/1000個)
実施例 4	横造		DCAD (86)	5. 0 2	1 8 7	0.95	1.02		5
5	運搬	変性エサルンーテロヒレンータエン共業合体	-28°C/35	2. 3 7	200	1.02	1.03	0. 9 9	5
6	分岐	まりステレンー 水添まりブラジエンブロックコポリマー	-95℃.90℃/5	1.51	207	0.99	1.05	0. 9 4	3
7	分岐	ナイロン12-89プロゼレングリコールプロックコポリマー	-50°C. 50°C/7	9.07	185	0.95	1. 0 4	0. 9 1	5
8	架橋	まりブテレンテレフテレート・よりエテレングリコールブロックコポリマー	-46°C. 53°C/2	0.08	2 1 5	100	1. 0 2	0.98	4
9	分岐	ナイロン6、6-87デトラグテレングリコールブロックコポリマー	-48°C. 57°C/10	1.80	205	0.91	0.94	0.97	1
10	架橋	低密度約350>-7990ニトリルステレンタラフト 共重合体	-125°C. 87°C/5	4.00	195	1.10	1.11	0.99	2
11	改業			250	200	1.10	1.18	0. 9 3	8
12	分岐	<u> </u>		1. 6 0	205	1, 0 0	1. 0 5	0.96	5
比較例 4	架橋	<del></del>		5.02	250	0.70	1.01	0. 6 9	3 2 1
5	分岐	<b>約スチレンー水蒸ぎりブラブエンブロックコボリマー</b>	-95℃. 90℃/5	0. 0 4	250	-往)		<u>i –                                     </u>	
6	運輸	変性15レンークロヒレンークエン共富合体	-28°C/35	1231	200	1.10	1.50	0.73	307
7	分岐	ナイロンち、6ーポリテトラメテレングリコールブロックコポリマー	-48°C. 57°C/10	10.53	205	0.62	I. 2 1	0.51	5 2 6

注)溶融粘度が大きく、パリソンを成形することができなかった。

# (発明の効果)

本発明のポリアセタール樹脂製中空成形体は、特定のMIを有するポリアセタール樹脂を、特定の樹脂温度で射出プロー成形法によって成形されることによって、その肉厚の偏肉度合が著しく小さくなり、優れた衝撃強度を有する。本発明の中空成形体は、有機溶媒や水溶液等の液体又は粉体を保存する容器等の用途において新市場を形成する。

特許出額人 旭化成工業株式会社 代 理 人 渡 辺 一 雄